

507, 073

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

09 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

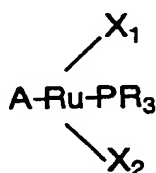
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/076478 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/42, 12/08, C07C 29/143, 33/20, 67/333, 69/74, C07D 207/20, 207/38, 211/70, 211/78, 307/28, 307/92, 225/02, B01J 31/24 // C07F 15/00, 9/50
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 修 (KOBAYASHI, Shu) [JP/JP]; 〒101-0064 東京都千代田区猿楽町 1-6-6-7 0 2 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02861
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 11 日 (11.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-65662 2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002) JP
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARENE-RUTHENIUM COMPLEXES IMMOBILIZED ON POLYMERS, CATALYSTS CONSISTING OF THE COMPLEXES, AND PROCESSES FOR ORGANIC SYNTHESIS WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法



(57) Abstract: Novel arene-ruthenium complexes immobilized on polymers as represented by the following formula: [wherein A is an organic polymer whose aromatic rings on the side chains coordinate to Ru; X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are each independently halogeno; and R is an optionally substituted hydrocarbon group], which can be prepared by a simple process and are stable, easy of recovery, and applicable to various organic syntheses by virtue of their high catalytic activities; catalysts consisting of the complexes; and novel processes for organic syntheses including ring-opening metatheses of olefins and reduction of carbonyl by the use of the catalysts.

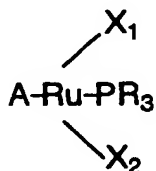
[続葉有]

WO 03/076478 A1



(57) 要約:

次式



(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、 $X_1$ および $X_2$ は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる高分子固定化アレンルテニウム錯体とし、これを触媒とし、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の開環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法とする。

## 明 細 書

### 高分子固定化アレンルテニウム錯体とその 触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法

#### 技術分野

この出願の発明は、高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法に関するものである。

#### 背景技術

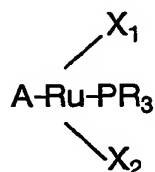
従来より、芳香族環がR<sub>u</sub>に配位したアレンルテニウム錯体は、様々な有機合成反応のための触媒前駆体となり得ることが知られている。しかしながら、アレンルテニウム錯体より調製された反応用触媒は、空気や湿気との接触によって劣化し、多くの場合その回収も困難であるという問題を有している。

そこで、このような問題に対処するものとして高分子に固定化した触媒とすることが検討されてきている。だが、これまでのところ、高分子に固定化するための方法は実地的なものとして確立されておらず、また試作された高分子固定化触媒はその触媒活性が低く、適用可能な反応も限られているという大きな問題が解決されないでいた。

そこで、この出願の発明は以上のとおりの従来の問題点を抜本的に解消し、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の閉環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供することを課題としている。

## 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、次式

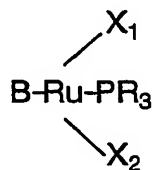


(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、 $X_1$ および $X_2$ は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる錯体であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を提供する。

また、第2には、炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることを特徴とする上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体を、第3には、側鎖の芳香族環がベンゼン環であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を、第4には、有機高分子がポリスチレンであることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を提供する。

そして、この出願の発明は、第5には、上記第1ないし第4のいずれかの発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法であって、次式



(式中のBは、芳香族環がRuに配位している芳香族化合物を示し、 $X_1$ および $X_2$ 並びにRは前記のものを示す)

で表わされる錯体モノマーを、側鎖に芳香族環を有する有機高分子：Aと配位子交換反応させることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法を提供する。

さらに、この出願の発明は、第6には、上記第1ないし第4のいずれかの発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされていることを特徴とする有機合成反応用の高分子固定化アレンルテニウム触媒を提供し、第7には、ホスフィン化合物と混合されて調製されていることを特徴とする上記の高分子固定化アレンルテニウム触媒を、第8には、 $MPF_6$ （Mは一価のカチオンを示す）と混合されて調製されていることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム触媒を、第9には、アルキニルアルコール化合物と混合されて調製されていることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム触媒を提供する。

第10には、この出願の発明は、第6ないし第9のいずれかの発明の触媒の存在下にオレフィン化合物の閉環メタセシス反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供し、第11には、第6または第7の発明の触媒の存在下にカルボニル基の還元によるアルコール化合物合成反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を、第12には、第6ないし第8のいずれかの発明の触媒の存在下にアセチレン基の炭素-炭素付加反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供する。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明により提供される高分子固定化アレンルテニウム錯体は前記のとおり的一般式で表わされるものであるが、有機高分子：Aの側鎖の芳香族環はRu（ルテニウム）に配位し、ハロゲン原子： $X_1$ および $X_2$ とともに、ホスフィン基： $PR_3$ がRuに結合している。この構造において、ホスフィン基を構成するRは置換基を有していてもよい炭化水素基であって、この炭化水素基としては、脂肪族、脂環式、そして芳香族、さらには複素環の各種のものが考慮される。なかでも、炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等の脂環式

の炭化水素、あるいはフェニル基等の芳香族炭化水素基が好適なものとして考慮される。これらの炭化水素基は、高分子への固定化反応や、触媒としての適用を阻害しない限り各種の置換基を有していてもよい。たとえば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリール基等の炭化水素基やアルコキシ基、ハロゲン原子、エステル基等の置換基である。

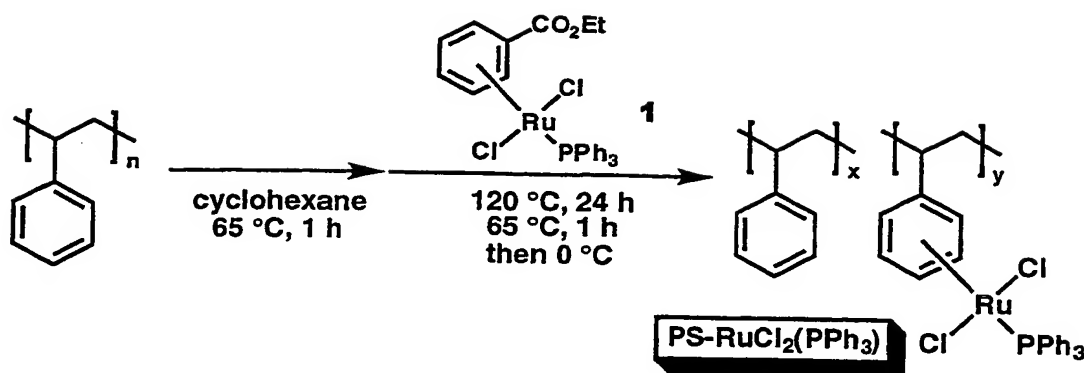
ホスフィン基： $\text{PR}_3$ を構成する炭化水素基 $\text{R}$ の各々は、以上のとおりのものから選択される同一または別異のものであってよい。

ハロゲン原子 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のうちの各種のものであってよく、各々、同一でも、あるいは別異のものでよい。

$\text{Ru}$ （ルテニウム）に側鎖の芳香族環が配位する有機高分子： $\text{A}$ については特にその種類は限定されないが、なかでも、側鎖の芳香族環はベンゼン環であるものが好ましい。このような有機高分子の代表的なものとしては、汎用で入手しやすいポリスチレンがある。もちろん高分子の主鎖は炭素鎖構造だけでなく、エーテル結合やエステル結合、さらにはアミノ結合、アミド結合等を適宜に介在させていてもよい。

たとえば以上のようなこの出願の発明の高分子固定化アレニルテニウム錯体は、前記のと通りの錯体モノマーと有機高分子： $\text{A}$ との配位子交換反応によって製造することができる。より実際的には、この配位子交換反応は、この出願の発明者らも提案しているマイクロカプセル化反応方法に沿って実施するのが好適である。

たとえば、有機高分子としてのポリスチレンに配位固定化した $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ 錯体の製造に際しては、次式のとおり、溶媒シクロヘキサン中において、モノマー錯体を反応させることで、高分子ポリスチレン固定化 $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ 錯体を得られる。



この出願の発明によって提供される上記のとおり的高分子固定化アレンルテニウム錯体は、そのもの自身が触媒として、あるいは他の活性補助成分や助触媒、反応促進剤との混合、もしくは加熱等による調製された触媒組成物として、各種の有機合成反応に効果的に用いられる。触媒として高活性であるだけでなく、高分子に固定された触媒として再利用でき、再利用の段階でも高い触媒活性を発現することができる。

すなわち、上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされている触媒もしくはこれが調製された触媒組成物である。触媒組成物としては、たとえば各種のホスフィン化合物との、あるいはM P F<sub>6</sub> (Mは一価のカチオンを示す) との、さらにはアルコール化合物やアミン化合物、アルケン化合物、アルキニレン化合物等との調製物である。

特に有用な有機合成反応としては、オレフィン化合物の閉環メタセシス反応がある。この反応は、オレフィン結合部位を少なくとも2個所有する化合物を閉環する反応として、各種の医薬品、農薬、香料、化粧品、ポリマー原料等の合成にとって重要な単位反応の一つとなるものである。

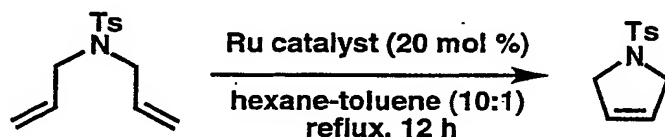
この閉環メタセシス反応の場合には、たとえば、上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体と、ホスフィン化合物、アセチレン結合を有しているアルキニルアルコール化合物、さらにはN a P F<sub>6</sub> 等との組成物として調製された触媒が有効なものとして例示される。この触媒の調整においては、溶媒として各種のものが使用される。たとえば、アルコール

類、ハロゲン化炭化水素類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類等の極性溶媒や、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類が例示される。なかでも、極性溶媒、たとえばアルコール類と炭化水素溶媒との混合溶媒が好適なものとして例示される。

もちろん、この触媒の調整は、触媒を適用する有機合成反応に先行して行ってもよいし、あるいは、上記の触媒構成の成分を反応系に添加することで行ってもよい。

この触媒は各種の有機合成反応に有用であって、しかも高活性で、再利用性にも優れている。

たとえば、実施例としても後述しているように、次式の反応によって、5員複素環化合物を75%の収率で合成可能とし、2回目の再利用触媒によって、収率81%、3回目の再利用触媒によって、収率98%という極めて優れた反応成績で閉環メタセシス反応を実現可能としている。



また、上記のこの出願の発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体は、カルボニル基の還元によるアルコールの合成や、アセチレン基の炭素-炭素付加反応等においても高活性で、再利用可能な触媒を構成する。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

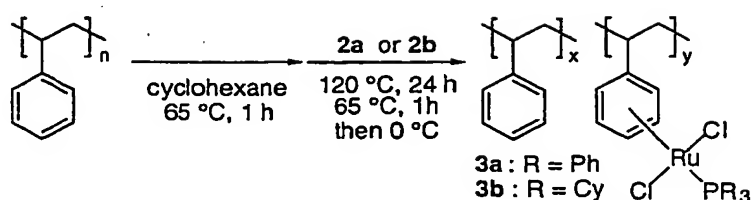
## 実施例

### <実施例 1>

高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造

次式





の反応式に沿うものとして、高分子固定化アレンルテニウム錯体（3 a）（3 b）を製造した。

① Synthesis of  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PPh}_3)\text{Cl}_2]$  (2 a) ルテニウム二量体 (1) :  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}_2]_2$  (0.394 g、0.61 mmol) のジクロロメタン溶液 (14.5 ml) にトリフェニルホスフィン (0.321 g、1.22 mmol) を加え、室温で30分間攪拌した。

エタノールを添加して沈澱を生成させた。この沈澱として、ルテニウム錯体 (2 a) を定量的に得た (0.715 g、1.22 mmol)。

このものの同定分析値は次のとおりである。

表 1

[Ru( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et}$ )( $\eta^1\text{-PPh}_3$ )Cl <sub>2</sub> ] (2a)	<sup>1</sup> H
NMR $\delta$ = 1.41 (t, 3H, $J$ = 7.1 Hz), 4.43 (q, 2H, $J$ = 7.1 Hz), 5.08 (t, 2H, $J$ = 5.9 Hz), 5.28-5.33 (m, 1H), 6.44 (d, 2H, $J$ = 6.1 Hz), 7.35-7.50 (m, 9H), 7.70-7.90 (m, 6H); <sup>13</sup> C NMR $\delta$ = 14.5, 62.6, 85.09, 85.11, 88.6, 95.31, 95.33, 128.1, 128.2, 130.59, 130.62, 132.5, 133.0, 134.1, 134.2, 163.8; <sup>31</sup> P NMR $\delta$ = 25.8.	

② Synthesis of  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PCy}_3)\text{Cl}_2]$  (2 b) トリフェニルホスフィンに代えてトリシクロヘキシルホスフィンを用いることで、上記①と同様にしてルテニウム錯体 (2 b) を得た。

③ 高分子固定化アレンルテニウム錯体 (3 a) の合成

ポリスチレン (5.00 g) をシクロヘキサンの (100 ml) に 65 °C

の温度で溶解した。この溶液に、上記のルテニウム錯体（2 a）（0.20 g）を添加し、まず120℃の温度で24時間攪拌し、次いで65℃の温度で1時間攪拌した。

この過程での配位子交換反応はTLCによりモニターした。ルテニウム錯体（2 a）が消失し、エチルベンゾエートが現われた。

反応混合物を徐々に0℃に冷却した。相分離が生じた。

ヘキサン（100 ml）を添加し、室温に12時間置いた。アセトニトリルで数回洗浄し、室温で24時間乾燥することで、高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ （3 a）を得た。98%のルテニウム金属が担持されていることが蛍光X線分析により確認された。また、この錯体の同定は、 $^{31}\text{PSR-MASNHR } \delta = 25.7$ （ $\text{PPh}_3$ ）によって行った。

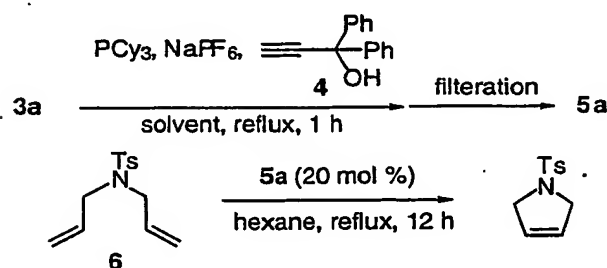
#### ④ 高分子固定化アレンルテニウム錯体（3 b）の合成

錯体（2 b）を用いて、上記③と同様にして高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{PS-RuCl}_2(\text{PCy}_3)$ （3 b）を得た。 $^{31}\text{PSR-MASNMR } \delta = 28.5$ （ $\text{PCy}_3$ ）である。

### <実施例2>

#### 閉環メタセシス反応（RCM）

次の反応式



に従って、N, N-ジアリル-p-トルエンスルホンアミド（6）の閉環メタセシス反応を行った。

#### ① 触媒の調製

上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPH}_3)(3a)$  ( $0.058\text{ mmol/g}$ 、 $689\text{ mg}$ 、 $0.04\text{ mmol}$ ) と、トリシクロヘキシルホスフィン： $\text{PCy}_3$  ( $11.2\text{ mg}$ 、 $0.04\text{ mmol}$ )、1, 1-ジフェニル-2-プロピノール (4) ( $8.3\text{ mg}$ 、 $0.04\text{ mmol}$ ) および  $\text{NaPF}_6$  ( $6.7\text{ mg}$ 、 $0.04\text{ mmol}$ ) をイソプロパノール-ヘキサン (1:10、 $10\text{ ml}$ ) の混合溶媒に混合し、1時間還流条件下に撹拌した。

生成した活性化ルテニウム触媒 (5a) を濾別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄し、次いで減圧下に乾燥した。

## ② 閉環メタセシス反応

N, N-ジアリル-p-トルエンスルホンアミド (6) ( $50.3\text{ mg}$ 、 $0.20\text{ mmol}$ ) のヘキサントルエン (10:1、 $10\text{ ml}$ ) 混合液と、上記①による活性化ルテニウム触媒 (5a) とを室温で混合し、次いで、還流条件下に12時間撹拌した。

濾別後にエタノールおよびヘキサンで洗浄し、濾液を減圧濃縮した。ルテニウム金属が混入していないことを蛍光X線分析により確認した。粗生成物はシリカゲルクロマト処理した。

N-tosyl-2, 5-ジヒドロピロール ( $33.5\text{ mg}$ 、75%収率) を得た。

このものの同定値は次のとおりであった。

表 2

<p><i>N</i>-Tosyl-2,5-dihydropyrrole. <math>^1\text{H NMR } \delta = 2.43 (\text{s}, 3\text{H}), 4.11 (\text{s}, 4\text{H}), 5.65 (\text{s}, 2\text{H}), 7.32 (\text{d}, 2\text{H}, J = 8.2 \text{ Hz}), 7.72 (\text{d}, 2\text{H}, J = 8.2 \text{ Hz}); ^{13}\text{C NMR } \delta = 21.4, 54.8, 125.4, 127.3, 129.7, 134.1, 143.4.</math></p>
--

また、回収された触媒 ( $0.04\text{ mmol}$ ) は、 $\text{PCy}_3$  ( $11.2\text{ mg}$ 、 $0.04\text{ mmol}$ ) および1, 1-ジフェニル-2-プロピノール (4) ( $8.3\text{ mg}$ 、 $0.04\text{ mmol}$ ) と、イソプロパノール-ヘ

キサン（1：10、10ml）中において混合し、1時間、還流下に攪拌した。次いで $\text{NaPF}_6$ （6.7mg、0.04mmol）を添加し、さらに12時間室温で攪拌した。

濾別、およびエタノールとヘキサンとによる洗浄、減圧乾燥の後に、再生された活性化触媒（5a）を得た。

このように再生された活性化触媒（5a）を利用することによって、上記の閉環メタセシス反応での収率は、2回目の使用時で81%、3回目で使用時に98%という優れた結果が得られた。

#### <実施例3>

実施例2において、活性化ルテニウム触媒（5a）に代えて、高分子固定化ルテニウム錯体（3b）を用いて同様に調製した活性化ルテニウム触媒（5b）を用いて閉環メタセシス反応を行った。

N-tosyl-2, 5-ジヒドロピロールの収率は49%であった。

次いで回収された触媒を再生したところ、2回目の反応では収率72%であり、3回目の反応では収率77%であった。

#### <実施例4>

実施例2において、活性化ルテニウム触媒（5a）に代えて、 $\text{NaPF}_6$ を用いないで調製した触媒で閉環メタセシス反応を行ったところ、N-tosyl-2, 5-ジヒドロピロールの収率は40%であった。

これを再生した2回目の反応では、収率は72%であった。さらに3回目の反応では、収率は77%であった。

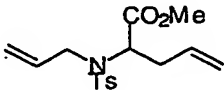
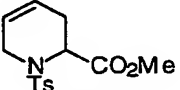
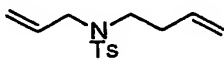

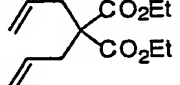
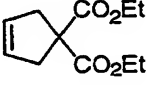
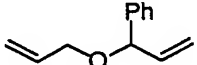
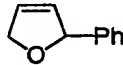
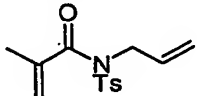
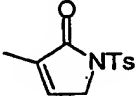
#### <実施例5>

閉環メタセシス反応（RCM）

実施例2と同様にして、活性化ルテニウム触媒（5a）を20mol%の割合で使用し、ヘキサントルエン（10：1）溶媒中において、還流条件下、12時間の反応を、各種のオレフィン化合物の場合について行った。

その結果を次に示した。

表 3

entry	substrate	product	yield (%)
1			98
2			92
3			72
4			66
5			82

生成物の同定値は次のとおりである。

表 4

**Methyl (DL)-N-Tosyl-4,5-didehydropipecolate.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.42 (s, 3H), 2.52-2.57 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.78-3.90 (s, 1H), 4.02-4.16 (m, 1H), 4.87 (t, 1H,  $J$  = 4.3 Hz), 5.58-5.70 (m, 2H), 7.29 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 7.68 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.4, 27.7, 42.0, 52.0, 52.5, 122.2, 123.3, 127.1, 129.4, 136.1, 143.3, 170.8.

**N-Tosyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.18-2.24 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.17 (t, 2H,  $J$  = 5.7 Hz), 3.57 (t, 2H,  $J$  = 2.6 Hz), 5.57-5.66 (m, 1H), 5.71-5.80 (m, 1H), 7.32 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz), 7.67 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.5, 25.2, 42.6, 44.7, 122.7, 125.0, 127.6, 130.0, 133.2, 143.4.

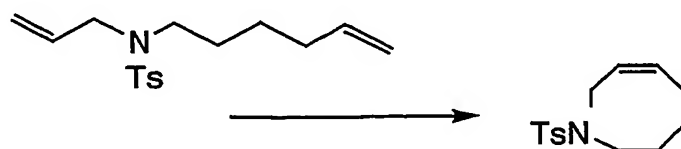
**Diethyl 3-cyclopentene-1,1-dicarboxylate.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.16 (t, 6H,  $J$  = 7.1 Hz), 3.01 (s, 4H), 4.20 (q, 4H,  $J$  = 7.1 Hz), 5.61 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 14.0, 40.8, 58.8, 61.5, 127.8, 172.2.

**2-Phenyl-2,5-dihydrofuran.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 4.77 (dddd, 1H,  $J$  = 1.7, 2.4, 4.1, 12.9 Hz), 4.88 (ddt, 1H,  $J$  = 2.0, 6.1, 12.9 Hz), 5.77-5.82 (m, 1H), 5.87-5.92 (m, 1H), 6.02-6.06 (m, 1H), 7.65-7.38 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 75.8, 87.9, 126.4, 126.6, 127.8, 128.5, 129.9, 142.0.

**3-Methyl-N-tosyl-1,5-dihydropyrrol-2-one.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.79-1.84 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 4.33-4.38 (m, 2H), 6.85-6.90 (m, 1H), 7.33 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 7.96 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 10.8, 21.6, 50.1, 127.9, 129.7, 134.9, 135.3, 139.2, 145.0, 169.2.

### <実施例 6>

実施例 5 と同様にして、反応時間を 24 時間とすることで、次式

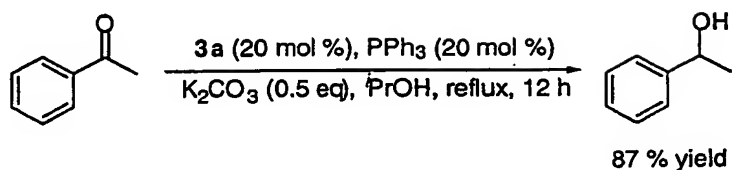


に従い、閉環メタセシス反応で 8 員環の複素環化合物を収率 57% で得た。

## &lt;実施例 7&gt;

カルボニル基の還元反応

次の反応式



に従って、アセトフェノンの還元反応を行った。

すなわち、実施例 1 において製造した高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{3a})$  (44.3 mg、0.17 mmol) と、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (58.1 mg、0.42 mmol) およびトリフェニルホスフィン (44.3 mg、0.17 mmol) を、アセトフェノン (101.4 mg、0.84 mmol) のイソプロパノール (8.4 ml) 溶液に室温で添加混合し、次いで 12 時間、還流条件下に攪拌した。

濾別およびエタノールとヘキサンとによる洗浄、濾液の減圧濃縮の操作の後に、シリカゲルクロマト精製して、1-フェニルエタノール (89.3 mg、87% 収率) を得た。

このものの同定値は次のとおりである。

表 5

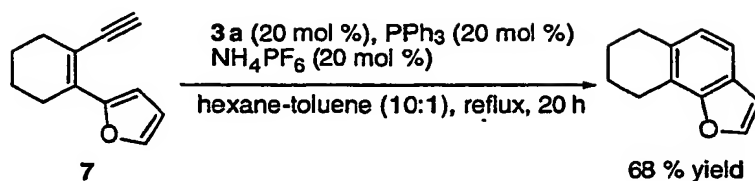
**1-Phenylethanol.**  $^1\text{H NMR } \delta = 1.46 \text{ (d, 3H, } J = 6.4 \text{ Hz)}, 2.20 \text{ (s, 1H)}, 4.84 \text{ (q, 1H, } J = 6.4 \text{ Hz)}, 7.20\text{--}7.37 \text{ (m, 5H)}$ ;  $^{13}\text{C NMR } \delta = 25.1, 70.3, 125.3, 127.4, 128.4, 145.8$ .

同様にして、アセトフェノン以外の各種のケトン化合物やアルデヒド化合物についても還元反応を行った。60～90%の高い反応収率で、対応するアルコール化合物を得た。

## &lt;実施例 8&gt;

## アルキン化合物の環化反応

## 次の反応式



に従って、アルキンの環化付加反応を行った。

すなわち、実施例 1 において製造した高分子固定化アレンルテニウム錯体：PS-RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(3a)(0.058 mmol/g、689 mg、0.04 mmol)を、トリフェニルホスフィン(10.5 mg、0.04 mmol)およびNH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>(6.5 mg、0.04 mmol)とともに、2-エチニル-1-(2-フリル)シクロヘキセン(7)(34.3 mg、0.20 mmol)のヘキサン-トルエン(10:1、10 ml)溶液に室温で混合し、20時間、環流条件下に攪拌した。

濾別およびエタノールとヘキサンでの洗浄、濾液の減圧濃縮の後に、シリカゲルクロマト精製した。これによって、6, 7, 8, 9-テトラヒドロナフト〔1, 2-6〕フラン(23.4 mg、68%収率)を得た。

このものの同定値は次のとおりである。

表 6

**6,7,8,9-Tetrahydronaphtho[1,2-*b*]furan.** <sup>1</sup>H NMR δ = 1.76-1.79 (m, 4H), 2.87 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz), 2.98 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz), 6.70 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz), 6.97 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz), 7.32 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz), 7.56 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR δ = 22.4, 22.7, 23.3, 106.6, 117.8, 121.1, 124.1, 133.3, 144.0, 153.7.

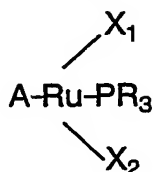


### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の開環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供することができる。

## 請求の範囲

## 1. 次式



(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、 $X_1$ および $X_2$ は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

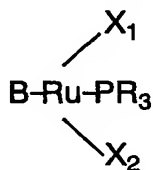
で表わされる錯体であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体。

2. 炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項1の高分子固定化アレンルテニウム錯体。

3. 側鎖の芳香族環がベンゼン環であることを特徴とする請求項1または2の高分子固定化アレンルテニウム錯体。

4. 有機高分子がポリスチレンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体。

5. 請求項1ないし4のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法であって、次式



(式中のBは、芳香族環がRuに配位している芳香族化合物を示し、 $X_1$ および $X_2$ 並びにRは前記のものを示す)

で表わされる錯体モノマーを、側鎖に芳香族環を有する有機高分子：Aと配位子交換反応させることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法。

6. 請求項1ないし4のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされていることを特徴とする有機合成反応用の高分子

固定化アレンルテニウム触媒。

7. ホスフィン化合物と混合されて調製されていることを特徴とする請求項6の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

8. MPF<sub>6</sub> (Mは一価のカチオンを示す) と混合されて調製されていることを特徴とする請求項7の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

9. アルキニルアルコール化合物と混合されて調製されていることを特徴とする請求項8の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

10. 請求項6ないし9のいずれかの触媒の存在下にオレフィン化合物の閉環メタセシス反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

11. 請求項6または7の触媒の存在下にカルボニル基の還元によるアルコール化合物の合成反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

12. 請求項6ないし8のいずれかの触媒の存在下にアセチレン基の炭素-炭素付加反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/02861

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/42, 12/08, C07C29/143, 33/20, 67/333, 69/74,  
C07D207/20, 207/38, 211/70, 211/78, 307/28, 307/92,  
225/02, B01J31/24//C07F15/00, 9/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50, B01J31/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/076920 A1 (Dow Global Technologies Inc.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 56-118404 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 17 September, 1981 (17.09.81), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 57-47304 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 18 March, 1982 (18.03.82), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 May, 2003 (07.05.03)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.  
PCT/JP03/02861

PCT/JP03/02861

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/036660 A2 (Therasense, Inc.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claims & JP 2003-514924 A Claims	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/42、12/08、C07C29/143、33/20、67/333、69/74、  
C07D207/20、207/38、211/70、211/78、307/28、307/92、225/02、  
B01J31/24//C07F15/00、9/50

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50、B01J31/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 02/076920 A1 (Dow Global Technologies Inc.) 2002. 10. 03、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 56-118404 A (理化学研究所) 1981. 09. 17、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 57-47304 A (理化学研究所) 1982. 03. 18、特許請求の範囲	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦



4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) WO 01/036660 A2 (Therasense, Inc.) 2001. 05. 25、特許請求の範囲 & JP 2003-514924 A、特許請求の範囲	1-12